

METHOD FOR RECYCLING PET BOTTLE**Publication number:** WO03033581**Publication date:** 2003-04-24**Inventor:** NAKAO TAKUO (JP); CHIKATSUNE TETSUYA (JP);
NAKASHIMA MINORU (JP); SUZUKI MINORU (JP);
NAGANO HIROKI (JP)**Applicant:** TEIJIN LTD (JP); NAKAO TAKUO (JP); CHIKATSUNE
TETSUYA (JP); NAKASHIMA MINORU (JP); SUZUKI
MINORU (JP); NAGANO HIROKI (JP)**Classification:****- international:** *C07C51/09; C07C67/03; C08G63/183; C08G63/78;
C08G63/80; C08G63/85; C07C51/09; C07C67/00;
C08G63/00; (IPC1-7): C08J11/24; C07C67/03;
C07C69/82; C08G63/80***- european:** C07C51/09; C07C67/03; C08G63/183; C08G63/78;
C08G63/80; C08G63/85**Application number:** WO2002JP10754 20021016**Priority number(s):** JP20010317562 20011016; JP20010317559 20011016;
JP20010317884 20011016; JP20010360674 20011127;
JP20010360675 20011127; JP20010360676 20011127;
JP20010360677 20011127**Also published as:**EP1437377 (A1)
US2005004390 (A1)
CN1571810 (A)**Cited documents:**JP2000169623
WO0130729
JP57095925
JP10265561
JP2002167469**Report a data error here****Abstract of WO03033581**

A through process for recovering DTM in used PET bottles through depolymerization with EG and transesterification with MeOH, obtaining terephthalic acid from the recovered DMT through hydrolysis and producing PET polymer reusable as PET bottle using that terephthalic acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

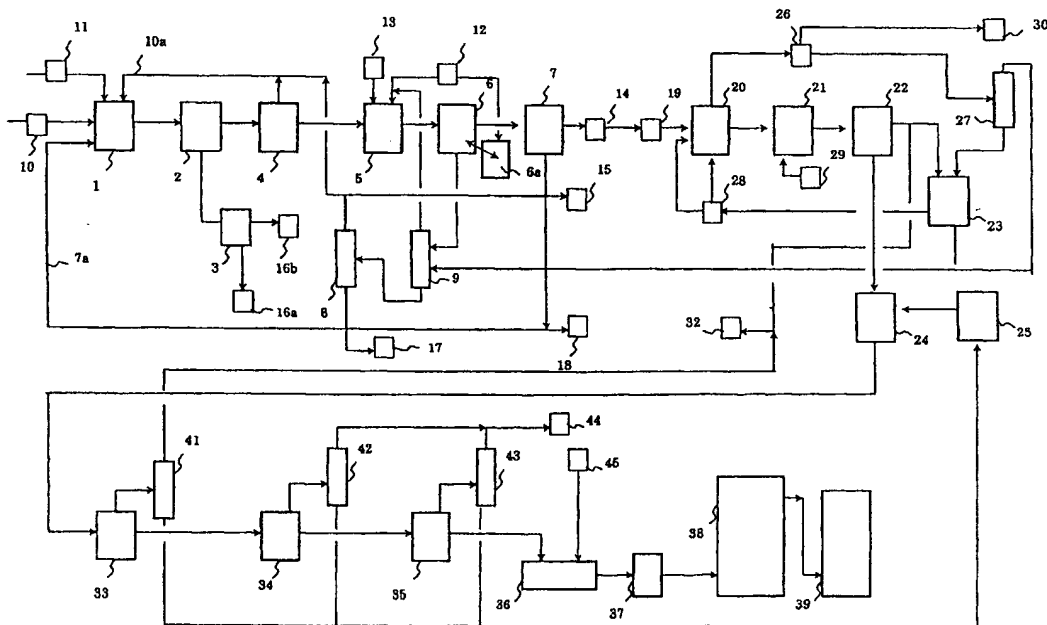
(10) 国際公開番号
WO 03/033581 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 11/24, C07C 67/03, 69/82, C08G 63/80 特願 2001-360676 2001 年 11 月 27 日 (27.11.2001) JP
特願 2001-360677 2001 年 11 月 27 日 (27.11.2001) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10754
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 16 日 (16.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-317562 2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP
特願 2001-317559 2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP
特願 2001-317884 2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP
特願 2001-360674 2001 年 11 月 27 日 (27.11.2001) JP
特願 2001-360675 2001 年 11 月 27 日 (27.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中尾 卓生 (NAKAO, Takuo) [JP/JP]; 〒321-0954 栃木県宇都宮市元今泉 4 丁目 8 番 2 2 号 帝人在宅医療東日本株式会社 栃木営業所内 Tochigi (JP). 近常 哲也 (CHIKATSUNE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 中島 実 (NAKASHIMA, Minoru) [JP/JP]; 〒745-0813 山口県徳山市由加町 1 番 1 号 帝人株式会社 徳山事業所内 Yamaguchi (JP). 鈴木 稔 (SUZUKI, Minoru) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING PET BOTTLE

(54) 発明の名称: PETボトルのリサイクル方法



(57) Abstract: A through process for recovering DTM in used PET bottles through depolymerization with EG and transesterification with MeOH, obtaining terephthalic acid from the recovered DMT through hydrolysis and producing PET polymer reusable as PET bottle using that terephthalic acid.

[続葉有]

WO 03/033581 A1



- (JP). 長野 博紀 (NAGANO, Hiroki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 前田 純博, 外(MAEDA, Sumihiro et al.); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 帝人株式会社 知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

使用済み PET ボトルを EG での解重合反応、MeOH でのエステル交換反応で DMT を回収し、その回収 DMT から加水分解法でテレフタル酸を得、そのテレフタル酸を使用して再び PET ボトルとして使用されうる PET ポリマーを生産する一貫プロセス。

明 細 書

P E Tボトルのリサイクル方法

技術分野

- 5 本発明は、ポリエチレンテレフタレート（以下、P E Tと略記することがある。）を主成分として含有する樹脂ボトル廃棄物から再びP E Tボトル用ポリマーを得る方法に関し、さらに詳しくは、P E Tを主成分として含有しそれとは異なる成分を含有する樹脂ボトル廃棄物を粉砕、洗浄、異物除去などの前処理を施した後に化学的
- 10 な反応処理を加え、有効成分としての高純度のテレフタル酸ジメチル（以下、D M Tと略記することがある。）を回収し、化学反応によってテレフタル酸（以下、T Aと略記することがある。）を得、さらにP E Tボトル用のP E Tポリマーを得る方法に関する。

15 背景技術

- ポリアルキレンテレフタレート、とりわけP E Tは、その化学的安定性が優れていることから、繊維、フィルム、樹脂などの生活関連資材、飲料水、炭酸飲料用ボトルなどの食品分野等に大量に生産・使用されている。
- 20 しかしながら、生産量、使用量の増大に伴って大量に発生する、繊維、フィルム、樹脂製品の廃棄物、規格外品のP E Tの処理は現在大きな社会問題になりつつあり、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクルなどに関して、そのリサイクル方法について各種提案がなされている。
- 25 一方、特にその廃棄物のなかでも、その嵩高さからP E Tボトルの処理は一層深刻になりつつあるにも係わらず、そのリサイクル方法としては、マテリアルリサイクルとして、回収された使用済みのP E Tボトルを再び熔融して繊維化する程度のリサイクルしか実施されておらず、単に熔融成形する場合にはその物性の低下により再

びPETボトルとして使用することは不可能である。

- また、PETボトルを洗浄し、再び充填するリフィル方法においては、回収費用の負担先や安全性、衛生性の観点、再使用回数に限度があること、結局は廃棄されることになるなど、恒久的な対策とはなり得ない。また、PETボトル屑には、ラベル、シュリンクフィルム、ベースカップ、キャップといった、PETボトル製品の構成品に由来するポリスチレン（以下、PSと略記することがある。）、ポリプロピレン（以下、PPと略記することがある。）、ポリエチレン（以下、PEと略記することがある。）を代表とする異物樹脂、ポリ塩化ビニル（以下、PVCと略記することがある。）やポリオレフィン系樹脂などの異プラスチック類、キャップ、アルミ缶由来のアルミニウム、スチール缶由来の鉄、接着剤、顔料、染料、などが混入することがある。

- 分別回収されたPETボトルベールにも、異物材料の混入は避け
15 難いものであり、水やメタノール（以下、MeOHと略記することがある。）、エチレングリコール（以下、EGと略記することがある。）などの溶媒を用いてPETポリマーを構成するモノマーに分解して再利用するケミカルリサイクルにおいても、異物材料は加熱操作、反応操作の過程で各種分解ガス（例えば、塩化水素ガスなど
20 ）、各種分解物（例えば、低級炭化水素など）を発生し、あるいは混入物自体が、化学反応で回収したモノマー（DMT）の品質を著しく低下させたりする場合がある。あるいは回収装置内で熔融、固化して、機器類を損傷する場合がある。

- 上記ケミカルリサイクルの例としては、特開平11-21374
25 号公報記載のアルカリ化合物の存在下にポリエステル廃棄物を加水分解してTAを得る方法、米国特許第5952520号明細書記載のMeOH中での気相MeOH分解によりDMTとEGとを得る方法などがある。

しかし、これらはいずれも200℃以上の高温の反応条件を必要

とするため、PVCのように190℃から分解が開始し、その分解物が最終製品の品質悪化を起こす異ポリエステルプラスチック類の、混入に対する許容度が非常に低いという問題がある。

- さらに、特開2000-169623号公報では、PET廃棄物をEGで分解し、回収したビスーβーヒドロキシエチルテレフタレート（以下、BHETと略記することがある。）を薄膜蒸発装置により精製した後に、BHETを熔融重縮合させてPETポリマーを得るプロセスが提案されているが、この場合も200℃以上の熱履歴を課す工程があり、PVCなどの熱分解する異プラスチック類の混入許容度は低い。

- すなわち、ケミカルリサイクルにおいてもマテリアルリサイクルよりは不純物の混入許容度は高いものの、前処理工程においてほとんど完全に不純物を除去する必要がある。また、ボトル用PETポリマーは、DMTあるいはTAを出発原料としてEGとのエステル交換反応あるいはエステル化反応でオリゴマーを得、引き続き重縮合反応で得ることが、ごく一般的に知られているが、その原料DMTあるいはTAは、十分に不純物の少ない、高度に精製されたものでなければ、得られたPETポリマーはPETボトル用としては使用することはできない。

- このような種々制約がある状況のために、使用済みのPETボトルをケミカルリサイクル法によって有効成分を回収し、再びPETボトル用に使用できるPETポリマーを得る方法は無かった。

発明の開示

- 本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題を解決し、不純物の混入に対しても汚染されること無く高純度のモノマー（DMT）を得ることができ、さらにその高純度DMTからPETボトル用に適したPETポリマーを効率的に生産できるプロセスを提案することにある。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のPETボトルリサイクル方法の一態様を模式的に示した、工程の流れを説明するための概略図である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明において、PETを主成分として含有し、さらにそれとは異なる成分を含有する樹脂ボトル廃棄物から有効成分としての高純度のDMTを回収し、化学反応によってTAを得、さらにPETボトル用のPETポリマーを得る方法は、該樹脂ボトル廃棄物を以下の(1)～(17)の工程を逐次的に含むように通過させることを特徴とする。

10

(1) 分別収集・回収されたPETボトル梱包ベールを解梱包する工程。

15

(2) 解梱包したPETボトルから、金属探知機により鉄、アルミを除去した後、2～30mm角のフレーク状にする粉碎工程。

(3) フレーク状のPETボトル片からPE、PS、PVCなどからなるラベル(薄膜フィルム)の、PETと異なる成分ポリマーを風力選別により分離する工程。

20

(4) PETボトル片の内外の異物および／またはPETボトル内の中身残渣を水により洗浄し、さらに、水およびPETよりも比重の大きい砂石などを除去することと、水よりも比重の小さいPE、PPなどの異成分プラスチックを分離することを兼ねた洗浄・比重選別工程。

25

(5) 回収PETフレークスを、PET解重合触媒を含むEG中に投入して、175～190℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において処理することで、BHETを生成する解重合工程。

(6) 前記反応溶液に溶解しなかった固形異物分を除去する固液分離工程。

(7) 固液分離工程を通過した溶液分を蒸留・濃縮するB H E T濃縮工程。

(8) 濃縮したB H E Tをエステル交換反応触媒とM e O H中でエステル交換反応させ、粗DMTとE Gを生成させ、この反応混合物をM e O H溶媒中で再結晶処理を施す、エステル交換・再結晶工程。

(9) DMTケーキからM e O H留出させDMTを精製するDMT蒸留工程。

(10) DMT蒸留で得られた精製DMTと水とを、230～250℃の温度で加水分解反応させT Aを生成する、加水分解工程。

(11) 加水分解工程で得られたT Aと水とのスラリーを冷却する工程。

(12) 冷却したT Aの水スラリーから固液分離操作によりT Aケーキを得る工程。

(13) T AケーキとE Gとを混合し、E G / T Aのモル比で1 : 1～1 : 3の比率に調整する、スラリー調整工程。

(14) T AとE Gとをエステル化反応させてP E Tオリゴマーを得る工程。

(15) P E Tオリゴマーに重縮合反応触媒と安定剤を添加し、1.3 k P a～4.0 k P aの弱真空下、260～300℃で熔融重縮合反応してE Gを除去し、重合度を上げる初期熔融重縮合工程。

(16) さらに、67 P a～0.7 k P aの高真空度下、270～300℃で熔融重縮合反応させてE Gを留去しさらに重合度を上げる後期熔融重縮合工程。

(17) ボトル用として好適なP E Tを得るために、重合度を上昇させる固相重合工程。

以下、工程別に、本発明を説明する。なお、本発明においては、工程(1)～工程(4)までの、化学反応を伴う工程以前の工程を前処理工程と呼ぶ。この前処理工程において、分別収集・回収され

- たPETボトル梱包ペールを解梱包し、次いで鉄およびアルミを除去する。これらの金属は、金属探知機を用いることにより容易に除去することができる。次いで上記回収PETボトルを2～30mm角に粉砕する。粉砕サイズは、より好ましくは2～20mm角である。
- 5 この操作により、解重合反応性が向上し、PETボトル屑の処理能力が向上する。この効果は、PETボトルの強度アップおよび寸法安定性のために、結晶化处理、白化させた部分の肉厚である箇所について特に有効である。粉砕物には、ポリエステル樹脂に不純物として含まれるキャップまたはラベルの材質であるPE、PP、
- 10 PS、PVCなどのポリエステルとは異なる異プラスチック類が混入する場合が多い。

- 本発明では、上記異プラスチック類の混入に対して、後の反応工程で分解して回収モノマーの純度を低下させることの無いような反応条件を選択しているものの、該異プラスチック類は反応機に付着する、フィルターの目詰まりを引き起こすなどのハンドリング上好ましくない影響を及ぼす可能性があるため、前処理工程において、
- 15 該異プラスチック類を除去し、反応工程への混入を極力抑制することが反応を円滑に進めるため上で重要となる。

- ただし、マテリアルリサイクルを実施する場合のように上記異プラスチック類を完全に除去するための多岐にわたる工程は必要とせず、必要最小限の工程しか必要としない。
- 20

- 上記粉砕物から、ポリエステルとは異なる、ラベルなどに使用している薄膜フィルム（PE、PP、PS、PVCなど）を除去するために、まず風力選別によりラベルを除去する。この際にあまりに風量が大きいと有効成分であるポリエステル樹脂を同伴して除去することになってしまうため、風量を調節する必要がある。この風力選別により、PP、PS、PVCを主成分とするラベルはほぼ完全に除去することができる。
- 25

次いで、風力選別では除去不可能なPEを主成分とするキャップ

を除去するために、上記粉砕物を比重選別機に掛け、水よりも比重の小さいPP、PEなどの異プラスチック類を比重選別法により除去して回収フレークスを得る。

- 上記比重選別機は、ポリエステル樹脂に残留した食用などに由来する不純物（清涼飲料、醤油など）を水洗する設備も兼ねているため、樹脂内に内容物が残留していても全く問題が無い。遠心分離により分離された洗浄水は、再度比重選別機へとりサイクルされ、一部はパージして排水処理にかけられる。また、水およびPETよりも著しく比重の大きい砂石は水洗する設備の底に堆積させることで除去される。

- 比重選別機から排出された回収フレークスは、空気輸送によって、フレークス保管槽を経由し、反応工程の反応機へと輸送される。先の粉砕工程において粉砕後の大きさを30～150mm角と比較的大きなものに規定した場合、この空気輸送工程での輸送効率が悪化する、ロータリーバルブの閉塞などの問題が生じるため、本発明のように2～30mm角程度に粉砕することが有効である。

- また、空気輸送前の回収フレークスは、先のデカンターによる遠心分離操作の際に使用した水分が回収フレークスの重量を基準として約0.5重量%残留している。これらの水分は、解重合工程での反応速度に悪影響を及ぼすことがあるが、空気輸送中に乾燥されるため最終的には回収フレークスの重量を基準として0.1重量%以下にまで水分含有率が低下するので反応進行上問題は無い。

- 以上の前処理工程で大部分のポリエステル以外の成分を除去することが可能であるが、マテリアルリサイクルを実施する場合よりも、大幅に少ない工程で前処理工程が完了する。これは、仮に不純物が残留していたとしても、次の反応工程で物理的、化学的な分離方法により該不純物を分離することが可能であるためである。なお、マテリアルリサイクルでは着色ボトルは不純物となり、選別機によって除去されなければならないが、本発明の方法では着色ボトルに

含まれる顔料も後の反応工程で除去可能である、資源として有用に再利用することが可能である。

次に、工程（５）において用いられる解重合触媒は、アルカリ金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、アルカリ土類
5 金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、酢酸マンガン、および酢酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも１種の金属化合物を含み、かつその添加量は工程（５）に供されるPETフレイクスの重量を基準として０．１～１０重量％とすることが好ましい。また、この工程（５）で用いられるEGの量を工程（５）に供
10 されるPETフレイクスの重量の０．５～２０重量倍とすることが好ましい。反応条件としては、１７５～１９０℃の温度、０．１～０．５MPaの圧力下での反応が好ましい。これにより、BHETが得られる。

また、工程（６）においては、反応溶液に溶解しなかった固形異
15 物分を固液分離する。

工程（７）においては、解重合反応により副生した、粗BHET中の水成分を主に蒸留留去する。この工程では、蒸留・濃縮操作を
１．３～１３３kPaの圧力下において行うことが好ましい。

工程（８）において用いられるエステル交換反応触媒は、アルカリ
20 リ金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、アルカリ土類金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、酢酸マンガン、酢酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも１種の金属化合物を含み、かつその添加量は工程（５）に供されたPETフレイクスの重量の０．１～１０重量％とすることが好ましい。また、こ
25 の工程（８）で用いられるMeOHの量は工程（５）に供されたPETフレイクスの重量の０．５～２０重量倍とすることが好ましく、６５～８５℃、０．１～０．３MPaの圧力下の反応が好ましい。

工程（９）では、得られるDMTケーキから、主にMeOHを留

出させDMTを精製する。

工程（10）において、供給する水の量は、DMTの重量の0.5～5の重量倍、好ましくは0.8～1.2の重量倍とし、230～270℃の温度での反応が好ましい。

- 5 工程（11）において、上記反応生成物を冷却して得たTAの水スラリーは、工程（12）の固液分離操作で脱水して、好ましくは含水率が約10～20重量%の含水TAケーキとして分離回収する。

- 10 得られた含水TAケーキを、工程（13）においてTA/EGのモル比を1：1～1：3の比率となるようにEGを投入し、スラリー化する。該スラリー中の水分含有量は、EGの重量を基準として、0.1～20重量%の範囲とすることが好ましい。

上記の工程（13）に代えて、下記の工程（13a）～（13b）を通過させたのち、工程（14）に供給してもよい。

- 15 工程（13a）工程（12）により得られたTAケーキを、振動流動槽式や不活性ガスの気流式乾燥機などの乾燥機により処理して、含水率0.5重量%以下の粉体TAとする工程。

- 20 工程（13b）工程（13a）により得られた粉体TAをスラリー調整槽に投入し、TA/EGのモル比を1：1～1：3の比率となるようにEGを投入し、スラリー化する工程。

ただし、上記の工程（13a）～（13b）を通過させた場合はTAケーキ中の水を乾燥させるための膨大なエネルギー消費を伴うため、工程（13）の方法による方が、より好ましい態様である。

- 25 また、DMTの加水分解によって得られるTAは、水を少量残留させた状態でEGのスラリーとしたときには、ハンドリング性が向上するので好ましく、TAのEGスラリーにおける、水分含有量は、EGの重量を基準として、0.1～20重量%の範囲にあることが好ましく、特に、好ましくは1～5重量%である。

工程（14）において、TAとEGをエステル化反応させPET

オリゴマーを得る際、エステル化温度を $260\sim 270^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

工程(15)において、PETオリゴマーに使用される重縮合反応触媒は酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、トリメリット酸チタンに代表されるゲルマニウム、アンチモン及びチタン化合物からなる群から選ばれた触媒で、工程(13)に供給されるTA重量の $0.002\sim 0.1$ 重量%とすることが好ましい。又、添加する安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト等の亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート酸性リン酸エステル、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸等のリン化合物が好ましい。反応条件は、 $1.3\text{ kPa}\sim 4.0\text{ kPa}$ の弱真空下、 $260\sim 300^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

工程(16)において、反応条件は、 $67\text{ Pa}\sim 0.7\text{ kPa}$ の高真空度下、 $270\sim 300^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

工程(17)において、重合度を調節し、環状オリゴマーや、アセトアルデヒド等を減少させる固相重合反応は、窒素気流下あるいは真空下どちらで行ってもよい。

以下に本発明のPETボトルのリサイクル方法の一態様を示す第1図を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

工程(1)～(5)の前処理工程(図示せず。)により処理された回収PETボトルフレークスを供給源(図中11)から、また解重合反応触媒を供給槽(図中10)から、さらにEGを供給ライン(図中10a)から、解重合槽(図中1)に同時に仕込み、この解重合槽(図中1)中でPETフレークスを解重合する。

解重合処理された混合物は、固液分離装置(図中2)に送られる

。解重合槽（図中 1）中で溶解しない成分は、固液分離装置（図中 2）中において分離され、固形物として系外に取り除かれる。なお、この固形物は、さらに洗浄槽（図中 3）中において、EG によって洗浄され、固形物表面の付着物は、必要により解重合槽（図中 1）に循環供給される。また、固形物そのものは、固形物槽（図中 1 6 b）へ分離除去される。ここで、解重合槽（図中 1）での滞留時間は 1 ～ 10 時間、内温は 175 ～ 190℃ とすればよい。

次いで、解重合反応が終了した解重合反応物を、蒸留・濃縮槽（図中 4）に送り、仕込み重量比で EG と解重合反応物との比が 0.5 ～ 2.0 となるように EG を蒸留・留去する。留去された EG は、解重合槽（図中 1）に循環供給することができる。

次いで、濃縮した解重合反応物液をエステル交換反応槽（図中 5）に供給し、これにエステル交換反応触媒をその供給源（図中 1 3）から、また MeOH をその供給源（図中 1 2）から供給することによって、解重合反応物液を DMT と EG とに転換する。このときの、エステル交換反応槽内温は、65 ～ 85℃、0.1 ～ 0.3 MPa の内圧で滞留時間を 0.5 ～ 5 時間処理することが好ましい。生成した DMT と EG との混合物を、過剰の MeOH とともに冷却し、これを固液分離装置（図中 6）に供給し、DMT のケーキと EG および MeOH の混合液とにする。

ここで、分離された DMT のケーキは、母液として MeOH を含液しているので、再度 MeOH でスラリー化して再度固液分離する。さらに、この DMT のケーキを、DMT 蒸留塔（図中 7）に供給し、精製した DMT を DMT 回収槽（図中 1 4）に回収する。この蒸留塔（図中 7）の塔底の残液は、その一部をライン（図中 7 a）を通して解重合槽（図中 1）に戻し、残りは系外（図中 1 8）に廃棄する。

一方、固液分離装置（図中 6）において分離された EG と MeOH の混合液を MeOH 精製塔（図中 9）および EG 蒸留塔（図中 8

5) に供給して、MeOHおよびEGを留去する。この留去MeOHは、エステル交換反応槽（図中5）に供給するMeOHの一部として使用することができる。さらに、MeOH精製塔（図中9）塔底の残液をEG蒸留塔（図中8）に供給し、EGを留去する。留去したEGの一部は、ライン（図中10a）を介して解重合槽（図中1）に供給するEGとして使用し、残ったEGは回収して系外（図中15）に取り出す。

なお、EG蒸留塔（図中8）の残液の一部は、解重合槽（図中1）に戻し、残りは廃棄物として系外（図中17）に抜き出す。

10 引き続き、DMTを加水分解反応してTAを得る工程を第1図を以って説明する。

精製され、回収DMT槽（図中14）に蓄えられたDMTは、熔融状態のまま、DMTヒーター（図中19）で加水分解反応温度まで加熱する。加熱されたDMTは水ボイラー（図中28）で加熱された高温水と共に加水分解反応槽（図中20）に供給される。該反応槽へ供給される水/DMTの重量比は1:0.5~1:4の範囲にあることが好ましい。該反応槽での反応温度は230~250℃であることが好ましく、反応圧力は2.9~4.0MPa（ゲージ圧）である。加水分解反応は平衡反応であり、反応により副生するMeOHを効率的に除去することで、高反応率を実現できる。そこで、迅速にMeOHを除去し、かつ反応温度を維持するための熱源をして、水ボイラー（図中28）で発生させた高圧スチームを反応器内に導入する。反応槽上部からは加水分解反応で副生するMeOHと、同伴する水を除去する。水ボイラーから導入するスチームと、反応器上部から抜き出す水の重量は同量であることが好ましい。加水分解反応器での滞留時間は1~5時間であることが好ましい。

次に加水分解反応槽（図中20）で得られた高温のTA/水スラリーを冷却するための冷却槽（図中21）へ供給する。冷却槽では急激な圧力変化を伴うため、スラリー中の水が蒸発する。蒸発した

水と反応により消費された水の不足分を補うために、水供給槽（図中 29）から水を供給する。供給される水は、製品中への不純物の混入を防止するためイオン交換された純水であることが好ましく、さらには加水分解反応槽を始めとする機器の腐蝕を防ぐために、溶
5 存している空気、特に酸素を除去したものを使用することが好ましい。

冷却された TA／水スラリーは固液分離機（図中 22）に供給され、TA ケークと水とに分離される。固液分離機で得られた TA ケークは、スラリー調整槽へ供給され、EG 供給源（図中 25）から
10 供給される EG で、EG／TA のモル比で 1：1～1：3 のスラリーに調整される。

ここで、加水分解反応槽（図中 20）から発生する水／MeOH 混合蒸気は蒸気コンデンサー（図中 26）にて凝縮された後、MeOH 蒸留塔（図中 27）で MeOH と水とに蒸留分離され、塔頂から
15 ら得られる MeOH は先の MeOH 精製塔（図中 9）に供給され再度蒸留処理される。また、MeOH 蒸留塔（図中 27）塔底から得られる水は水供給槽（図中 23）に送られ、水ボイラー（図中 28）で加熱され、加水分解反応槽（図中 20）へ再度循環供給される。

20 加水分解反応により副生した MeOH は、一部が脱水反応によりジメチルエーテル（以下、DME と略記することがある。）となる。この DME は蒸気コンデンサー（図中 26）から蒸気のまま排ガス処理施設（図中 30）に送られ、燃焼処理される。

また、固液分離機（図中 22）で分離された水は大部分を水供給
25 槽（図中 23）に送られ循環使用し、一部は排水として排水処理施設（図中 32）に送られる。

引き続き、得られた TA スラリーから PET ポリマーを得る工程を第 1 図を以って説明する。

TA スラリー槽（図中 24）でモル比を調整した TA／EG すら

リーをエステル化槽（図中 3 3）へ供給しエステル化反応により、PETオリゴマーを得る。エステル化槽（図中 3 3）の反応温度は 260～270℃とすることが好ましく、滞留時間は 1～5 時間が好ましい。

- 5 この間に、EG／水の反応生成混合液を留出させ、EG 蒸留塔（図中 4 1）により、EG と水とに分離する。EG は、EG 蒸留塔（図中 3 0）、さらに EG 蒸留塔（図中 8）で再蒸留する。

- 10 エステル化槽（図中 3 3）で得られた PETオリゴマーは、触媒として、二酸化ゲルマニウム、安定剤としてトリメチルホスフェートを添加した後、初期重縮合反応槽（図中 3 4）へ供給され、真空装置（図中 4 4）で真空吸引し、1.3～4.0 kPa の弱真空下、260～300℃の条件下、重縮合反応を実施する。さらに得られた初期重縮合物は、後期重縮合反応槽（図中 3 5）へ供給され、真空装置（図中 4 4）で真空吸引し、67 Pa～0.7 kPa の高
- 15 真空度下 270～300℃で重縮合反応を実施する。初期重縮合反応槽（図中 3 4）および後期重縮合反応槽（図中 3 5）から重縮合反応で副生した EG は、ともに EG 槽（図中 3 0）を経て EG 蒸留塔（図中 8）で蒸留処理される。

- 20 後期重縮合反応槽（図中 3 5）で得られた PETポリマーは、プレート状態またはストランド状態で後期重縮合反応槽（図中 3 5）から取り出され、冷却水浴（図中 3 6）で冷却された後、カッター 3 7 でペレット状にカッティングされる。得られた PETペレットは、乾燥機、予備結晶化機を備えた固相重合反応槽（図中 3 8）で PETボトル用として適する所定の PETポリマーの重縮合度とする
- 25 ために、固体ペレット状で重縮合反応が行われる。この重縮合反応は、真空反応でも窒素気流下の反応でも、どちらでも可能である。最終的な製品 PET は貯槽（図中 3 9）に貯える。この PETポリマーは、PETボトルに好適なポリマーとして使用される。

なお、初期重合槽、後期重合槽、固相重合槽で発生する PETオ

- リゴマー、PETポリマー屑は、その形態によって直接解重合槽に供給して解重合反応したり、粉碎機に供給し粉碎して解重合反応槽へ供給したりすることができ、一連の工程でのロスを極力少なくして再使用できる。また、各工程から発生する水、EG、MeOHも
- 5 蒸留処理することによって、かなりの部分が一連の工程内のどこでも循環供給することができ、ロスを極力少なく再使用することもできる。

実施例

- 10 以下、実施例により本発明の内容をさらに具体的に説明するが本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。なお、実施例中の各値は、以下の方法に従って求めた。

1. DMTの分析：

- 15 (1) DMT中の塩素含有量：

DMTをMeOHに溶解し、予め求めておいた混合物中の塩素含有量を基準として、塩素濃度を、塩素・硫黄分析装置／全有機ハロゲン分析装置（三井化学株式会社社製「TOX100」）で求めた。

- 20 (2) DMT中の有機不純物：

DMTをアセトン溶媒およびMeOH溶媒を用い再結晶抽出操作を実施したのち濃縮し、特級試薬アセトン溶媒中、ガスクロマトグラフィー（装置：ヒューレット・パカード社製HP5890、キャピラリーカラム：J&W社製DB-17）を用いて求めた。

25

2. テレフタル酸の分析：

- (3) 4-CBA、p-TA：

テレフタル酸を2N-アンモニア水に溶解後、株式会社島津製作

所社製液体クロマトグラフシステム (LC-6A)、STR ϕ DS-Hカラムで分離測定して求めた。

(4) MMT、DMT重量濃度：

5 高速液体クロマトグラフィー (装置：株式会社日立製作所製HPLC D-7000、充填式カラム：RP-18；2本) により求めた。

(5) BA重量濃度：

10 ジアゾメタンでエステル化後、n-トリデカンを内部標準として、10%SE-30を分離カラムに用いたガスクロマトグラフにより求めた。

(6) 250℃耐熱性アルカリ透過性：

テレフタル酸を250℃で2時間保持した後、2N-水酸化カリウムで溶解し、波長400nmのUV透過率を分光光度計 (日本分光株式会社製UV IDE C660相当) で測定した。

15

3. PETの分析：

(7) 固有粘度：

20 常法に従い、チップ及び成形体から切り出した試料を一定量計量し、o-クロロフェノールに0.012g/mlの濃度に溶解し、一旦冷却させた溶液をオストワルド式粘度管を用いて35℃の温度条件で測定した溶液粘度から算出して求めた。

(8) ヘーズ：

25 ボトル胴部より50mm×50mmの大きさに切り出した試料について、日本電色工業株式会社製Color and color difference meter (MODEL1001DP) で測定した。

(9) アセトアルデヒド含有量：

アセトアルデヒド (以下、AAと略記する。) 含有量は、サンプルを凍結粉碎しバイアル瓶に仕込み、150℃×60分間保持し、

株式会社日立製作所社製ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて求めた。

(10) ジエチレングリコール含有量：

5 サンプルを抱水ヒドラジンをういて分解し、ガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用いて求めた。

(11) オリゴマー（環状3量体）含有量：

10 サンプルを粉砕機で粉砕後、一定量を秤量し、少量のヘキサフロロイソプロパノン／クロロホルム混合溶液で一旦溶解し、その後、クロロホルムで一定濃度（50 g/L）に希釈した。この試料溶液をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC, Waters社製ALC/GPC244型）を用い、低分子量領域の分離及びそのピークを検出し、環状三量体の標準サンプルから求めた検量線を基準にして、サンプル中のオリゴマー量を測定した。

15 実施例 1

20 分別収集・回収されたPETボトルベール（ベール寸法：900 mm×1000 mm×55.0 mmの120 kgベール）を解梱包し、金属探知機により鉄、アルミを除去した後に粉砕機に投入して粉砕機のスクリーン径を10 mmに設定して粉砕を行った。その後該粉砕物を風力選別機にかけ、PE、PS、PPを主成分とするボトルに付属したラベルを除去した後、洗浄・比重分離により、ボトルの内容物を水洗・除去しつつPP、PEを主成分とするキャップおよび風力選別で除去されなかったラベルを除去し、回収PETフレイクスとした。該回収PETフレイクスを空気輸送にて回収PETフレイクス供給槽へ貯蔵するため輸送した。次に回収PETフレイクス供給槽から100重量部の回収PETフレイクス、EG供給ラインからEGを360重量部、さらに重合触媒供給槽から炭酸ナトリウム2.7重量部を解重合槽へ供給し、攪拌下、180℃で4時間半保持した。

周囲を170℃に加熱している加熱器によって取り囲まれ、かつ、100メッシュ金網を濾材として具備しているろ過装置に上記のEGによる解重合反応処理液を投入して熱時ろ過を実施した。フィルター上の残留物は170℃に加熱されたEG90重量部で洗浄し、洗浄液は洗浄液受槽に貯えた。

熱時ろ過で得られた解重合反応処理液を6.65kPaの減圧蒸留によって濃縮し、留分としてEG270重量部を回収した。

この濃縮液、エステル交換触媒槽から炭酸ナトリウム2.7重量部、さらにMeOH180重量部をエステル交換反応槽に投入し、常圧で液温75℃、攪拌下1時間保持し、エステル交換反応を実施した。生成したDMT、EGとMeOHの混合物を40℃まで冷却し、引き続いた固液分離装置でDMTケーキを得た。該DMTケーキをMeOH洗浄槽に一旦投入し、MeOH180重量部を投入して40℃で攪拌洗浄し、再度遠心分離装置で固液分離し、DMTケーキを得た。得られたDMTケーキを再度MeOH洗浄槽に投入し、今度は160℃でDMTを溶融すると同時に残存するMeOHを留去した。溶融DMTをDMT蒸留塔に仕込み、圧力6.65kPaの減圧蒸留で留分としてDMTを留出させ83重量部を回収DMTとして得ることができた。このDMTをDMT回収槽へ送液した。

なお、このプロセスにおいて、回収されたDMTは、塩素濃度1ppm以下、有機不純物量の総量が100ppm以下の高純度DMTであった。

次に、DMT回収槽から溶融状態のDMTを100重量部/時間の速度で、また水ボイラーから加熱水を100重量部/時間の速度で、さらに水ボイラーから高压スチームを270℃の温度で、400重量部/時間の速度で各々連続的に加水分解反応槽へ供給した。加水分解反応槽の液温は250℃とし、攪拌しながら4時間の滞留時間を確保して反応させ、その際生成するMeOHは該反応器頭部

より、水蒸気と共に留出させた。留出速度は水とMeOHの混合蒸気として約400重量部/時間であり、この時の内圧は約4MPaであった。

5 得られたTAの水スラリーは冷却槽へ約166重量部/時間の速度で送液した。この冷却槽でのスラリー中のTA/水重量比は約1/1の重量比である。約250℃の温度のTA/水スラリーは大気圧にフラッシュされる際の水の蒸発潜熱により冷却され、約100℃に冷却して保持した。冷却時に蒸発した水量と同重量の水を冷却槽に供給し、冷却槽内のスラリー中のTA/水重量比は約1/1の重量比で維持した。

10 この冷却槽から166重量部/時間の速度でTA/水スラリーを固液分離機に送液し、TAのケーキを得た。この含水TAケーキのTA/水重量比は約83:12であった。含水TAケーキは湿潤状態のまま次工程のスラリー調整槽へ送られた。

15 得られた湿潤TA中のDMT、MMTの濃度は各々500ppmと50ppmであり、4-CBA、p-TA、BAの合計の含有率は30ppmであった。また、250℃耐熱アルカリ透過性も99.9%以上であり、ボトル用PETの原料として好適なTAであった。

20 次いで、TAケーキ45重量部(TA40重量部、水:5重量部)とEG22重量部とからなるスラリーを重縮合槽に供給して、常圧下275℃、4時間でエステル化反応を行い、副生する水およびTAに同伴してきた水を系外に流出し、エステル化反応率97%まで反応させ、重合度5~10のオリゴマー体を調整し、その後、トリメチルリン酸のEG溶液(リン原子換算濃度で5.5モル%)0.017重量部と二酸化ゲルマニウムのEG溶液(ゲルマニウム原子換算で濃度1.0モル%)0.38重量部とを加えて、2000Paの減圧下で1時間、引き続き133Paの減圧下、277℃で2時間重縮合を行った。

生成したポリマーを、重縮合槽の底部に冷却水槽に直結させて設けた抜き出し口からストランド状に抜き出して水冷した後、チップ状にカットしペレットを得た。得られたポリマーペレットを攪拌流動式結晶化機で結晶化させた後、窒素流通下140℃で3時間乾燥させ、続いて充填塔式固相重合塔に移し、窒素流通下215℃で22時間固相重合させてチップ状のポリエチレンテレフタレート樹脂を製造した。

得られたチップの固有粘度は0.79、AA含有量は3.0ppm、オリゴマー含有量は0.3ppmであった。

10 次いで、得られたチップを真空乾燥機内に入れ、160℃で5時間乾燥させた後、射出成形機（（株）名機製作所製「M-100DM」）を用い、シリンダー温度275℃、スクリー回転数160rpm、1次圧時間3.0秒、金型温度10℃、サイクル30秒で、外径約28mm、内径約19mm、長さ136mm、重量約56gの円筒状のプリフォームを射出成形した。

15 得られたプリフォームの固有粘度は0.68、AA含有量7.5ppmで、成形性および外観は良好であった。

引き続き、プリフォームを表面温度約110℃になるように赤外線ヒーターで予熱し、ブロー圧力0.5～4.0MPa、金型温度150℃に設定したブロー成形機を用いて延伸ブロー成形し、胴部平均肉厚330μm、内容積約1.5リットルのボトルのPETボトルを得た。得られたPETボトルのヘーズは0.6%であって高品質なものであり、使用済みのPETボトルを再びPETボトルとしてリサイクルすることが本願発明により可能であることを確認した。

実施例2

実施例1において、加水分解反応後、冷却および固液分離することによって得られたTA/水重量比が約83:12である湿潤TA

ケーキを得た後、該ケーキを窒素気流式乾燥機へ95重量部/時間の速度でダンプ供給して乾燥処理した。乾燥されたTA粉体の含有水分率は0.2重量%であった。このTA粉体はTA貯槽へ送付した。

- 5 得られたTA粉体中のDMT、MMTの濃度は各々500ppmと50ppmであり、4-CBA、p-TA、BAの合計の含有量は30ppmであった。また、250℃耐熱アルカリ透過性も99.8%以上であり、ボトル用PETの原料として好適なTAであった。

- 10 次に、TA貯槽からTASラリー槽へ83重量部/時間の速度で、さらにEGを50重量部/時間の速度で投入し、攪拌してスラリー化する。次いでTASラリー槽からTA/EGスラリーを133重量部/時間の供給速度でエステル化槽へ供給し、反応温度270℃で、攪拌しながら、滞留時間が2時間となるようにEGと水を留去しながら反応させた。留去したEGは本プロセス内の発生EGと
- 15 とともに水を留去しながら反応させた。留去したEGは本プロセス内の発生EGとともに蒸留処理することにより解重合反応に使用できる。水は他の発生水とともに排水処理した。エステル化槽で得られたPETオリゴマーを102重量部/時間で初期重合槽へ供給するとともに、Ge₂O₃（酸化ゲルマニウム）触媒を0.015重量部
- 20 /時間の供給速度で供給し、2kPaの弱真空下、攪拌して、EGを留去しながら280度で重縮合反応させた。留出EGは、一部他のEGとともに蒸留処理すれば、解重合反応に使用できる。

- 初期重合槽から97重量部/時間の供給速度で後期重合槽へPETオリゴマーを供給し、後期重合槽では0.13kPaの高真空下、攪拌して、EGを留去しながら280℃で重縮合反応を行い、PETポリマーを得た。このPETポリマーの固有粘度は0.51であった。このPETポリマーを熔融状態で後期重合槽から取り出し、冷却浴で冷却した後、カッターでペレットにカッティングし、ペ
- 25

レット状態で96.5重量部/時間の供給速度で固相重合槽へ供給した。予備結晶化器を有する充填塔式の固相重合槽で0.65 kPaの真空下、槽中央部のペレット温度が210℃になるようジャケット温度を調節し、槽内の滞留時間約8時間の条件で固相重合反応を行なった。得られたPETポリマーの固有粘度は0.76であり、AA含有量は3.5 ppm、オリゴマー含有量は0.3 ppmであった。

PETボトル用ポリマーとして最適なポリマーであった。なお、固相重合槽からはPET貯槽へ96.4重量部/時間で貯えられた。次いで、得られたチップを真空乾燥機内で160℃で5時間乾燥させた後、射出成形機（（株）名機製作所社製「M-100DM」）を用いて、シリンダー温度275℃、スクリー回転数160 rpm、1次圧時間3.0秒、金型温度10℃、サイクル30秒で、外径約28 mm、内径約19 mm、長さ136 mm、重量約56 gの円筒状のプリフォームを射出成形した。

得られたプリフォームの固有粘度は0.67、AA含有量12 ppmで、成形性および外観は良好であった。

引き続いて、プリフォームを表面温度が約110℃となるように赤外線ヒーターで予熱し、ブロー圧力0.5～4.0 MPa、金型温度150℃に設定したブロー成形機にて延伸ブロー成形し、胴部平均肉厚330 μm、内容積約1.5リットルのボトルのPETボトルを得た。得られたPETボトルのヘーズは0.5%であって、高品質なものであり、使用済みのPETボトルを再びPETボトルとしてリサイクルすることが本願発明により可能であることを確認した。

比較例 1

実施例 1 において、破砕機のスクリーン径を調整し、粉碎後のフレークの大きさを平均100 mm角のフレークとしたこと以外は、

- 実施例 1 と同様の操作を実施した。その結果、粉碎後のフレークの空気輸送での輸送効率が低下し、輸送のためのブロワーの電気負荷が上昇した。さらに、解重合反応終了後、固液分離した際、金網上に残留する固形物の量が増加した。該固形物の組成を分析したところ、実施例 1 と比較しての増加分が解重合工程での未反応物である P E T であった。そのため、製品の回収率が低下した。

比較例 2

- 実施例 1 において、P E T ボトルベールを解梱包した後に粉碎機に投入して粉碎機のスクリーン径を実施例 1 と同様に 1 0 m m に設定して粉碎を行ったが、その後の該粉碎物を風力選別機にかけないで、洗浄・比重分離工程を経由せず、ボトルの内容物を水洗・除去をせず、比重分離による異成分プラスチック類の除去もしないで、単に小片化したのみのフレークスを回収 P E T フレークスとして使用したこと以外は同様の操作を実施した。

- 回収された D M T を実施例 1 と同様に分析したが、ガスクロマトグラフィーによる有機不純物の分析では、数多くの同定が不可能な不純物が検出され、また D M T 中の塩素濃度は 2 0 p p m であり、ここで得られた D M T は高純度 D M T とは呼べないものであった。
- また、加水分解で得られた T A の 2 5 0 ° C 耐熱アルカリ透過性も 9 3 % と悪かった。

- さらに、実施例 1 と同様の方法で製造した P E T ボトルのヘーズは 2 . 5 % と悪かった。実施例 1 に比較して固有粘度の低下が大きく、透明性の低下があり、また全体的に淡黄色で、P E T ボトル用としては使用することができない品質であった。

比較例 3

- 実施例 1 において、解重合反応温度を 2 2 0 ° C の温度で実施したこと以外は同様の操作を実施した。回収された D M T を実施例 1 と

同様に分析したが、含有塩素量が 1 5 p p m であり、ガスクロマトグラフィーの有機不純物の分析では、数多くの同定が不可能な不純物が検出され、ここで得られた D M T は高純度 D M T と呼べないものであった。

- 5 また、加水分解で得られた T A の 2 5 0 ° C 耐熱アルカリ透過性も 8 5 % と悪かった。

さらに、実施例 1 と同様の方法で製造した P E T ボトルのヘーズは 2 . 5 % であった。実施例 1 に比較して固有粘度の低下が大きく、透明性の低下があり、また全体的に淡黄色で、P E T ボトル用として
10 しては使用することができない品質であった。

比較例 4

実施例 1 において、エステル交換反応終了後、再結晶操作を実施しなかったこと以外は同様の操作を実施した。回収 D M T 中の分析
15 を実施例 1 と同様に実施したが、イソフタル酸ジメチル (D M I) からなる異性体不純物が 8 0 0 p p m であった。

引き続き、加水分解以降の操作を実施例 1 と同様に実施して得られたプリフォームの固有粘度は 0 . 6 6 であった。さらに実施例 1 と同様にブロー成形したところ、ボトルのヘーズは 2 . 0 % であった。
20 た。さらに、成形の際、結晶化速度が低下し、十分な強度および熱安定性を持つボトルを得ることは出来なかった。

比較例 5

実施例 1 において、D M T 回収段階での D M T 蒸留を省略したこと
25 と以外は同様の操作を実施した。回収された D M T を実施例 1 と同様に分析したが、含有塩素量が 5 p p m で、かつガスクロマトグラフィーでは数多くの同定が不可能な不純物が検出され、ここで得られた D M T は高純度 D M T とは呼べないものであった。また、D M T に僅かな異臭が確認された。

また、加水分解で得られたTAの250℃耐熱アルカリ透過性も90%と悪かった。

さらに、実施例1と同様の方法で製造したPETボトルのヘーズは2.5%と悪いものであった。

5

比較例6

実施例1において、加水分解反応の反応温度を180℃としたこと以外は同様の操作を実施した。その結果、TA中のMMTおよびDMTの濃度は、各々1300ppmと180ppmであった。

- 10 該TAを使用して実施例1と同様の方法で重合工程を実施したが、反応性が低下し、目標の固有粘度に到達させるには、通常より長時間が必要であり、全体的に淡黄色なペレットとなり、PETボトル用としては使用することができない品質であった。

15 比較例7

実施例1において、スラリー調整槽でのTA/EGのモル比を1:5としたこと以外は同様の操作を実施した。その結果、得られたペレット中のDEG含有量は4.3重量%と高く、また全体的に淡黄色なペレットとなり、さらに耐熱性が著しく低下し、PETボ

- 20 ル用としては使用することができない品質であった。

産業上の利用の可能性

- 25 本発明によれば、回収された使用済みPETボトルから、テレフタル酸ジメチルを経由し、高純度なテレフタル酸を得、それを原料にPETボトル用PETポリマー得る一貫プロセスにより、その高
- 高さから廃棄物の中でも特に注目され、社会問題となっているPETボトルを有効に循環使用することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. ポリエチレンテレフタレート（P E T）を主成分として含有し、さらにそれとは異なる成分を含有する樹脂ボトル廃棄物を下記
- 5 （１）～（１７）の工程に逐次的に通過させる、P E Tボトルのリサイクル方法。
 - （１）分別収集・回収されたP E Tボトル梱包ベールを解梱包する工程。
 - （２）解梱包したP E Tボトルから、金属探知機により鉄、アルミ
 - 10 を除去した後、2～30mm角のフレーク状にする粉碎工程。
 - （３）フレーク状のP E Tボトル片からポリエチレン（P E）、ポリスチレン（P S）、ポリ塩化ビニル（P V C）などからなるラベル（薄膜フィルム）などのP E Tと異なる成分ポリマーを風力選別により分離する工程。
 - 15 （４）P E Tボトル片の内外の異物および／またはP E Tボトル内の中身残渣を水により洗浄し、さらに、水およびP E Tよりも比重の大きい砂石などを除去することと、水よりも比重の小さいP E、P Pなどの異成分プラスチックを分離することを兼ねた洗浄・比重選別工程。
 - 20 （５）回収P E Tフレークスを、P E T解重合触媒を含むエチレングリコール（E G）中に投入して、175～190℃の温度、0.1～0.5MPaの圧力下において処理することで、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート（B H E T）を生成する解重合工程。
 - 25 （６）前記反応溶液に溶解しなかった固形異物分を除去する固液分離工程。
 - （７）固液分離工程を通過した溶液分を蒸留・濃縮するB H E T濃縮工程。
 - （８）濃縮したB H E Tをエステル交換反応触媒とメタノール（M

e OH) 中でエステル交換反応させ、粗テレフタル酸ジメチル (DMT) とEGを生成させ、この反応混合物をMe OH溶媒中で再結晶処理を施す、エステル交換・再結晶工程。

5 (9) 再結晶で得られたDMTケーキからMe OH留出させDMTを精製するDMT蒸留工程。

(10) DMT蒸留で得られた精製DMTと水を、230～250℃の温度で加水分解反応させテレフタル酸 (TA) を生成する、加水分解工程。

10 (11) 加水分解工程で得られたTAと水とのスラリーを冷却する工程。

(12) 冷却したTAの水スラリーから固液分離操作によりTAケーキを得る工程。

15 (13) 工程 (12) で得られたTAケーキを乾燥したのち、スラリー調整槽へ供給し、TA/EGのモル比を1:1～1:3の比率でスラリーを調整する、スラリー調整工程。

(14) TAとEGとをエステル化反応させてPETオリゴマーを得る工程。

20 (15) PETオリゴマーに重縮合反応触媒と安定剤を添加し、1.3kPa～4.0kPaの弱真空下、260～300℃で熔融重縮合反応してEGを除去し、重合度を上げる初期熔融重縮合工程。

(16) さらに、67Pa～0.7kPaの高真空度下、270～300℃で熔融重縮合反応させてEGを留去しさらに重合度を上げる後期熔融重縮合工程。

25 (17) ボトル用として好適なPETを得るために、重合度を上昇させる固相重合工程。

2. 工程 (5) において用られる解重合触媒が、アルカリ金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、アルカリ土類金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、酢酸マンガ、および酢酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物で

ある、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

3. 工程(5)において用いられる解重合触媒の添加量を回収PETフレークスの重量の0.1~10重量%とする、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

5 4. 工程(8)において用いられるエステル交換反応触媒が、アルカリ金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、アルカリ土類金属の炭酸塩・炭酸水素塩・水酸化物・アルコキシド、酢酸マンガ、および酢酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

10 5. 工程(8)において用いられるエステル交換反応触媒の添加量を回収PETフレークスの重量の0.1~10重量%とする、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

6. 工程(13)において、TAケーキを乾燥させることなくTAケーキとEGとを混合し、EG/TAのモル比で1:1~1:3の比率に調整する、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

7. 工程(13)において、EGスラリーにおける、水分含有量は、EGの重量を基準として、0.1~20重量%の範囲とする、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

8. 工程(14)に供給されるTAが、4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)、パラトルイル酸メチル(p-TA)、安息香酸(BA)、およびヒドロキシテレフタル酸ジメチルの合計の含有率が1ppm以下であって、かつテレフタル酸モノメチル(MMT)およびDMTの合計の含有率が1~5000ppmの範囲にある、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。

25 9. 工程(15)において用いられる重縮合反応触媒がゲルマニウム化合物、アンチモン化合物及びチタン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である、また、添加する安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファ

- イト、トリストデシルホスファイト等の亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート酸性リン酸エステル、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸等のリン化合物が選ばれた少なくとも1種の化合物である
- 5、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。
- 10 10. 工程(15)において用いられる重縮合反応触媒の添加量を工程(14)に供給されるTA重量の0.002~0.1重量%とする、請求の範囲第1項に記載のリサイクル方法。
11. 重縮合反応触媒が非晶性二酸化ゲルマニウムであって、TAを基準として、ゲルマニウム元素換算で20~150ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
12. 重縮合反応触媒が三酸化アンチモンであって、TAを基準として、アンチモン元素換算で100~400ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
- 15 13. 重縮合反応触媒が、チタンテトラブトキシドであって、TAを基準として、チタン元素換算で1~100ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
14. 重縮合反応触媒が、トリメリット酸チタンであって、TAを基準として、チタン元素換算で1~100ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
- 20 15. 重縮合反応触媒が、チタンテトラブトキシドとモノ-n-ブチルホスフェートとの反応物であって、TAを基準として、チタン元素換算で1~100ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
- 25 16. 重縮合反応触媒が、トリメリット酸チタンとモノ-n-ブチルホスフェートとの反応物であって、TAを基準として、チタン元素換算で1~100ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。
17. 重縮合反応触媒が、チタンテトラブトキシドとフェニルホ

スホン酸との反応物であって、TAを基準として、チタン元素換算で1～100 ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。

18. 重縮合反応触媒が、トリメリット酸チタンとフェニルホスホン酸との反応物であって、TAを基準として、チタン元素換算で1～100 ppm存在させる、請求の範囲第9項に記載のリサイクル方法。

19. 請求の範囲1項に記載のリサイクル方法によって得られた、固有粘度が0.70～0.90、オリゴマー（環状三量体）含有量が0.50重量%以下、アセトアルデヒド含有量が5 ppm以下である、ポリエチレンテレフタレート。

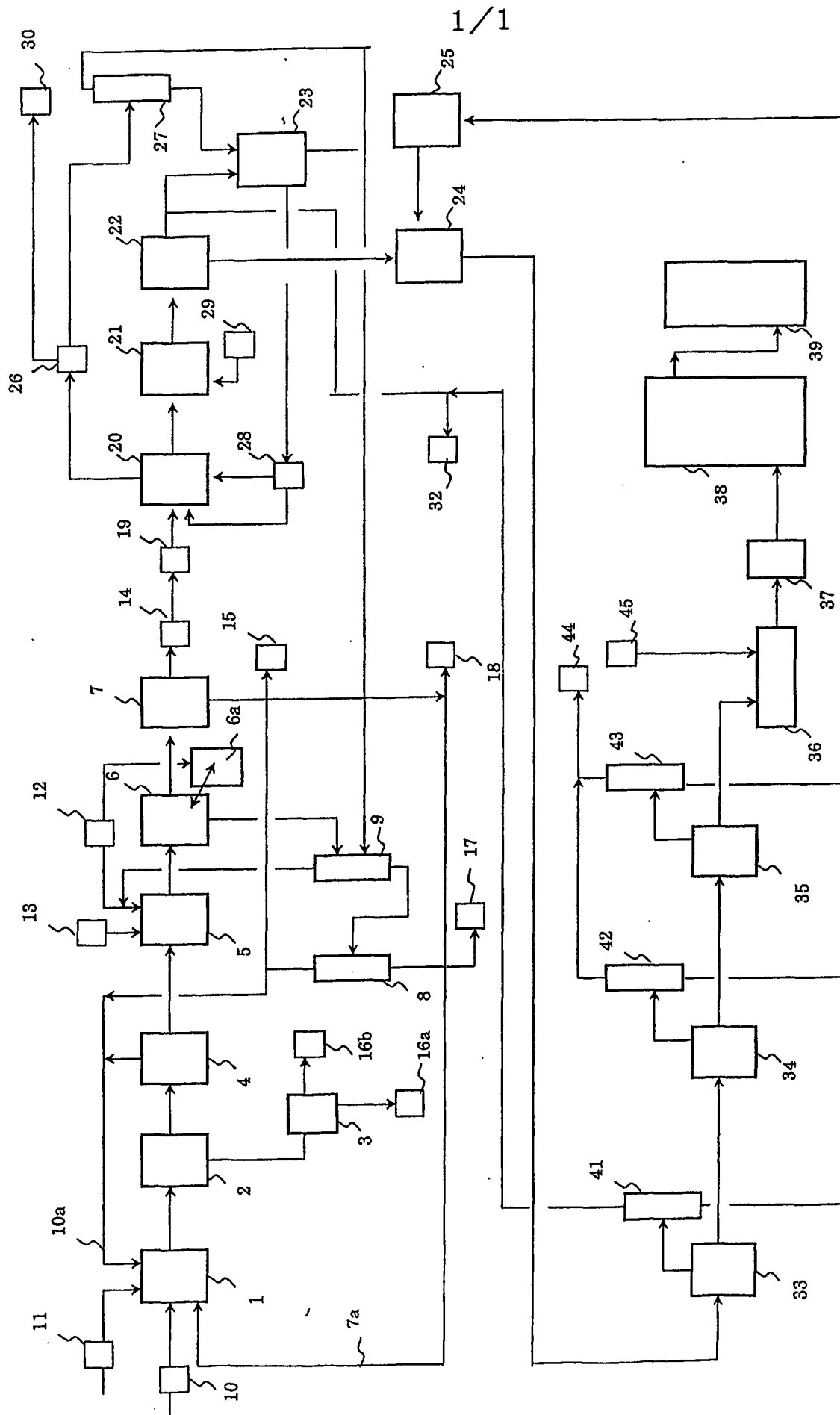
20. 請求の範囲第19項に記載のポリエチレンテレフタレートからなる成型品。

21. 成型品がボトル状物である、請求の範囲第20項に記載の成型品。

22. 成型品がシート状物である、請求の範囲第20項に記載の成型品。

23. 成型品が熱成形容器である、請求の範囲第20項に記載の成型品。

24. 成型品が射出成型品である、請求の範囲第20項に記載の成型品。



圖一

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J11/24, C07C67/03, C07C69/82, C08G63/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J11/00-28, B29B17/00-02, B09B3/00-5/00, C07C67/03,
C07C69/82, C08G63/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-169623 A (Kabushiki Kaisha IS), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-24
A	WO 01/30729 A1 (Teijin Ltd.), 03 May, 2001 (03.05.01), Claims & EP 1227075 A1	1-24
A	JP 57-95925 A (Dynamit Nobel AG.), 15 June, 1982 (15.06.82), Claims; Figs. 1, 2 & DE 3044617 A1 & IT 1172099 B & FR 2494684 A1	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
19 December, 2002 (19.12.02)

 Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-265561 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims; Par. Nos. [0012], [0013], [0015], [0016] (Family: none)	1-24
P, X	JP 2002-167469 A (Teijin Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; example 1 (Family: none)	1-11, 19-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J11/24, C07C67/03, C07C69/82, C08G63/80

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J11/00-28, B29B17/00-02, B09B3/00-5/00,
C07C67/03, C07C69/82, C08G63/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-169623 A (株式会社アイエス) 2000.06.20, 特許請求の範囲、[0004] 段落 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 01/30729 A1 (帝人株式会社) 2001.05.03, 特許請求の範囲 & EP 1227075 A1	1-24
A	JP 57-95925 A (ダイナミート・ノーベル・アクチュエゼルジャフト) 1982.06.15, 特許請求の範囲、第1図、第2図&DE 3044617 A1&IT 1172099	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

4D

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	B & FR 2494684 A1	
A	JP 10-265561 A (三菱化学株式会社) 1998. 1 0. 06, 特許請求の範囲、[0012] 段落、[0013] 段 落、[0015] 段落、[0016] 段落 (ファミリーなし)	1-24
PX	JP 2002-167469 A (帝人株式会社) 2002. 0 6. 11, 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1-11, 19-24